

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 8 日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/029165 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012230

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 25 日 (25.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-284270 2002 年 9 月 27 日 (27.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都 新宿区 西新宿二丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊藤 弘 (ITO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 太田 等 (OHTA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式

会社内 Nagano (JP). 小松 英彦 (KOMATSU, Hidehiko) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 石原 大輔 (ISHIHARA, Daisuke) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 笠原 長寿 (KASAHARA, Nagatoshi) [JP/JP]; 〒392-8502 長野県 諏訪市 大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6029 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 9 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WATER BASE INK COMPOSITION, METHOD OF INK JET RECORDING THEREWITH AND RECORD

(54) 発明の名称: 水性インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法、並びに、記録物

(57) Abstract: A water base ink composition of high storage stability. The water base ink composition comprises a colorant, a "dispersion resin comprising repeating unit structure (I) having unneutralized groups and repeating unit structure (II) not only having neutralized groups but also capable of hydration and/or dissolution in water", a water-soluble organic solvent capable of swelling and/or dissolving the repeating unit structure (I) and water.

(57) 要約: 保存安定性の高い水性インク組成物を提供する。本発明の水性インク組成物は、着色剤、“未中和基を有する繰り返し単位構造(I)と、中和基を有するとともに水和及び/又は水に溶解できる繰り返し単位構造(II)とを有する分散樹脂”、前記繰り返し単位構造(I)を膨潤及び/又は溶解できる水溶性有機溶剤及び水含有する。

WO 2004/029165 A1

明 細 書

水性インク組成物及びそれを用いたインクジェット記録方法、並びに、記録物

<技術分野>

本発明は、水性インク組成物、インクジェット記録方法及び記録物に関する。

<背景技術>

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の保湿剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されている。

しかし、一方で染料は耐光性および耐水性等の諸特性に劣ることがあり、よって染料系のインク組成物により印刷された印刷物は、耐光性および耐水性に劣ることになる。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙によって改善されているが、普通紙については未だ十分とはいえない。

顔料は、染料に比べて耐光性および耐水性に優れており、近年、耐光性および耐水性を改善する目的でインクジェット記録用インク組成物の着色剤として利用が検討されている。ここで、顔料は一般に水には不溶であるため、顔料を水系インク組成物に利用する場合には、顔料を水溶性樹脂などの分散剤と共に混合し、水に安定分散させた後にインク組成物として調製する必要がある。

顔料が水系に安定に分散するためには、顔料の種類、粒径、用いる樹脂の種類、および分散手段等を検討する必要がある、これまで多くの分散方法およびインクジェット記録用インクが提案されている。例えば、カーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤で分散した水性顔料インクが知られている（特許文献1及び特許文献2参照）。

また、水、スチレン-マレイン酸共重合体、 ϵ -カプロラクタム、および顔料からなるインク組成物が提案されている（特許文献3参照）。

また、水性媒体、スチレン-マレイン酸共重合体、および銅フタロシアニン顔料を含有するインク組成物が提案されている（特許文献4参照）。

また、分散樹脂の酸基の60モル%以上がアルカリ性の中和剤で中和された樹脂を用いた水性インクが提案されている。（特許文献5、6参照）

〔特許文献1〕 特開昭64-6074号公報

〔特許文献2〕 特開昭64-31881号公報

〔特許文献3〕 特開平3-252467号公報

〔特許文献4〕 特開平3-79680号公報

〔特許文献5〕 特開平8-183920号公報

〔特許文献6〕 特開平9-40895号公報

上述の様に顔料をインクジェット記録用インクに用いるためには、水中に安定に分散させて長期間それを保持することが重要であるが、上記〔特許文献1〕～〔特許文献4〕の従来技術は満足いくものではなかった。

また、インクジェット記録方法に用いるインクには、着色剤以外にインクジェット記録方法を最適化するための各種の水溶性有機溶剤が必須成分として添加される。インクには、乾燥を防止するために添加される保湿剤、インクの表面張力を下げて記録紙への浸透性を制御するために添加される浸透溶剤や界面活性剤、インクのpHを調整する有機アミン等が添加されている。これらの溶剤の中には

分散している着色剤に影響してその分散を阻害し、インクの安定分散を阻害する場合がある。特に、疎水性表面を有する顔料表面や樹脂中の疎水性部分と親和性の高い溶剤でこれらの影響が出やすいという問題があった。

上記〔特許文献５〕、〔特許文献６〕に記載された、分散樹脂の酸基の６０モル％以上がアルカリ性の中和剤で中和された樹脂を用いた水性インクでは、使用する水溶性有機溶剤の種類によっては、樹脂と水溶性有機溶剤とが影響しあうことによって、インクの保存安定性が低下することが問題であった。

本発明は、保存安定性の高い水性インク組成物を提供することを目的としている。

<発明の開示>

本発明者等は、鋭意検討した結果、下記構成により上記問題点を解決できることを見出した。

即ち、本発明は下記（１）～（１７）の通りである。

（１） 着色剤、“未中和基を有する繰返し単位構造（Ⅰ）と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰返し単位構造（ⅠⅠ）とを有する分散樹脂”、“前記繰返し単位構造（Ⅰ）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤”、及び、水を含む水性インク組成物。

（２） 前記水溶性有機溶剤が、環状アミド化合物及び／又は環状尿素化合物であることを特徴とする前記（１）に記載の水性インク組成物。

（３） 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体であることを特徴とする前記（１）に記載の水性インク組成物。

（４） 前記水溶性有機溶剤が、水可溶性の低分子一価アルコールであることを特徴とする前記（１）に記載の水性インク組成物。

（５） 前記繰返し単位構造（Ⅰ）の重量が前記水溶性有機溶剤の重量に対して、０．０５重量％～１０重量％の範囲であることを特徴とする前記（１）から（４）のいずれかに記載の水性インク組成物。

(6) 前記繰り返し単位構造 (I) の重量が前記水溶性有機溶剤の重量に対して、0.15重量%～5重量%の範囲であることを特徴とする前記 (1) から (4) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(7) 前記着色剤が、カーボンブラックであることを特徴とする前記 (1) から (6) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(8) 前記着色剤が、有機顔料であることを特徴とする前記 (1) から (6) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(9) 前記着色剤が、油溶染料、分散染料から選ばれることを特徴とする前記 (1) から (6) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(10) 前記繰り返し単位構造 (I) の未中和基が、カルボン酸基であり、前記繰り返し単位構造 (II) の中和基がカルボン酸アニオン基であることを特徴とする前記 (1) から (9) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(11) 前記繰り返し単位構造 (I) が、前記繰り返し単位構造 (I) と前記繰り返し単位構造 (II) の和に対してモル比率で1%～67%の範囲であることを特徴とする前記 (1) から (10) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(12) 前記繰り返し単位構造 (I) が、前記繰り返し単位構造 (I) と前記繰り返し単位構造 (II) の和に対してモル比率で1%～30%の範囲であることを特徴とする前記 (1) から (10) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(13) さらに弱アルカリ化剤を含有し、アルカリ性であることを特徴とする前記 (1) から (12) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(14) 前記弱アルカリ化剤が、有機酸塩及び有機緩衝剤から選ばれる少なくともいずれかの化合物を含有することを特徴とする前記 (13) に記載の水性インク組成物。

(15) さらに水溶性および／又は水分散性の添加樹脂を含むことを特徴とする前記 (1) から (14) のいずれかに記載の水性インク組成物。

(16) 前記水溶性および／又は水分散性の添加樹脂が、“未中和基を有する繰り返し単位構造 (I)” と、“中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶

解できる繰り返し単位構造（ⅠⅠ）”とを有することを特徴とする前記（１５）に記載の水性インク組成物。

（１７） 前記（１）～（１６）のいずれかに記載の水性インク組成物の液滴を吐出して、前記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法。

（１８） 前記（１）～（１６）のいずれかに記載の水性インク組成物をインクジェット記録方法にて印刷した、記録物。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明の実施形態に係る水性インク組成物は、着色剤、“未中和基を有する繰り返し単位構造（Ⅰ）と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造（ⅠⅠ）とを有する分散樹脂”、“前記繰り返し単位構造（Ⅰ）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤”、及び、水含有している。

このような構成により、保存安定性の高い水性インク組成物を得ることができる。

ここで、分散樹脂が“未中和基を有する繰り返し単位構造（Ⅰ）”を有しないと、樹脂全体が水溶解して分散樹脂とはならず、本発明の要件を満たさず、安定な着色剤分散液が得られない。また、水溶解した遊離樹脂がインクの吐出を不安定にしてしまう。一方、分散樹脂が“中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造（ⅠⅠ）”を有しないと、樹脂の分散が安定に行えず、着色剤分散液が凝集してしまう。さらに、水性インク組成物が“未中和基を有する繰り返し単位構造（Ⅰ）を有する分散樹脂”を有していたとしても、繰り返し単位構造（Ⅰ）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤を有しないと、インクジェットインクとして用いた場合、これらの水溶性有機溶剤がないと、安定にインクを吐出することができない。

以下に本発明の水性インク組成物の構成要素について説明する。

[分散樹脂]

分散樹脂は、未中和基を有する繰り返し単位構造（Ⅰ）（以下、単に繰り返し単位構造（Ⅰ）ともいう）と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解

できる繰り返し単位構造 (I I) (以下、単に繰り返し単位構造 (I I) ともいう) とを有している。ここで、未中和基とは、中和剤により中和され得る基であり、酸基、アルカリ性基を挙げることができる。未中和基としては、具体的にはカルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられる。中和基とは、未中和基が中和されてなる基であり、イオン基であることが好ましい。未中和基及び中和基は、アニオン性基であることが好ましく、特に、未中和基がカルボン酸基、中和基がカルボン酸アニオン基 (カルボン酸塩の基) である場合を好適に例示できる。カルボン酸塩としては、カルボン酸リチウム塩、カルボン酸ナトリウム塩、カルボン酸カリウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。

分散樹脂は、アニオン性基を有する樹脂の分散樹脂前駆体の酸基 (未中和基) の一部を、有機アミンやアルカリ金属塩化合物等のアルカリ性化合物で中和して得る方法を好適に例示でき、これにより、“未中和基を有する繰り返し単位構造 (I) と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造 (I I) とを有する分散樹脂を製造できる。

アニオン性基を有する樹脂は、例えば、アニオン性基を有するモノマー (以下、アニオン性基含有モノマーという) と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン性基含有モノマーとしては、カルボキシル基を有するモノマー、スルホン基を有するモノマー等が挙げられる。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、繰り返し単位中にカルボキシル基を一つもしくは二つ含んだアクリルモノマーが好ましい。

カルボキシル基を有するモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などが挙げられる。これらの中でもアクリル酸またはメタクリル酸、マレイン酸が好ましい。

スルホン基を有するモノマーの具体例としては、スチレンスルホン酸、イソブレンスルホン酸、スルホブチルメタクリレート、アリルスルホン酸等が好ましい。さらに、樹脂を重合した後、硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸等のスルホン化剤によりスルホン化することも好ましい。

アニオン性基含有モノマーと共重合し得る他のモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等のような（メタ）アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等のような脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルスチレン等のようなスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等のようなイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等のようなマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等のようなフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルア

ミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

これらの樹脂は、数平均分子量が1,000~200,000範囲程度のものが好ましく、3,000~150,000範囲程度のものが特に好ましい。樹脂の数平均分子量がこの範囲であることにより、着色剤における被覆膜として、またはインク組成物における塗膜としての機能を十分に発揮することができる。

これらの樹脂（分散樹脂前駆体）と、後述する水溶性有機溶剤とは、分散樹脂前駆体の水溶性有機溶剤に対する親和性が高くなる（分散樹脂前駆体が水溶性有機溶剤により膨潤あるいは一部が溶解する）組み合わせで選択されるのが好ましい。

有機アミンの具体例としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き揮発性アミン化合物との塩、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどの揮発しにくい高沸点の有機アミン等の塩が挙げられる。アルカリ金属塩化合物の具体例としては、アルカリ金属としてリチウム、ナトリウム、カリウムを有する化合物、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリ

ウム、水酸化リチウム等の水酸化アルカリ金属塩、より好ましくは水酸化カリウムが挙げられる。

本発明においては、繰り返し単位構造（I）が、前記繰り返し単位構造（I）と前記繰り返し単位構造（I I）の和に対してモル比率で1%～67%の範囲であることが好ましく、1%～30%の範囲であることが特に好ましい。これにより、特に、保存安定性が高い水性インク組成物を得ることができる。繰り返し単位構造（I）が多すぎると、分散樹脂の分散が不安定で着色剤分散液が凝集しやすく、また逆に繰り返し単位構造（I）が少なすぎると、分散樹脂全体が水溶化してしまい、着色剤に付着しない遊離樹脂が増えて、インクの吐出が不安定になる問題が生じる傾向がある。

分散樹脂において、アニオン性基を含有する樹脂中のアニオン性基の量は、酸価が30KOHmg/g程度以上、好ましくは50～250KOHmg/g程度の範囲がより好ましい。樹脂の酸価がこの様な範囲であることにより、塗膜化した着色剤粒子の貯蔵安定性が向上し、また記録画像の耐水性が向上する。

[水溶性有機溶剤]

本発明のインク組成物は、以下に示す保湿剤、浸透溶剤や界面活性剤、その他pH調整のための有機アミンなどを含んで構成されており、これらの内から選ばれる、分散樹脂の繰り返し単位構造（I）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤を必須成分として含んでいる。

（保湿剤）

保湿剤はインクの乾燥を抑制するために添加するものである。ノズル先端の乾燥による水分蒸発を抑制して、インクの凝集・固化を防止するために添加される。

保湿剤は、水溶性で吸湿性の高い材料から選ばれ、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等のラクラム類、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、を用いることができる。

さらに、上述の保湿性有機溶剤の能力を補助する目的で、水溶性の固体保湿剤を併用、添加することも可能である。

1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素誘導体、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、(ソルビット)、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の単糖類、二糖類、オリゴ糖類および多糖類およびこれらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖、酸化糖、アミノ酸、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

これらの保湿剤の添加量は、単独あるいは複数混合して、インク中に1重量%~40重量%が好ましく、より好ましくは1重量%~30重量%である。これらの保湿剤は、他のインク添加剤と合わせてインク粘度が25℃で25 cPs以下になる添加量で加えることができる。

(浸透溶剤)

浸透溶剤は、記録媒体へのインク浸透性を早めるための添加剤であり、所望のインク乾燥時間により適宜選択される。

浸透溶剤の一例としては、水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤として、多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体、あるいは1，2-アルキルジオール類から選択することができる。

1，2-アルキルジオール類としては、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール等の炭素数が4～8の1，2-アルキルジオールが好ましい。炭素数6～8の1，2-ヘキサンジオール、1，2-ヘプタンジオール、1，2-オクタンジオールは、記録紙への浸透性が強く、特に好ましい。また、1，2-アルキルジオールは、0.25重量%～5重量%の範囲で添加することが好ましい。

多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体としては、特にアルキルの炭素数は3以上の多価アルコールの誘導体が好ましい。具体的には、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-i s o-プロピルエーテル等が挙げられる。

また、多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体は0.5重量%～15重量%の範囲で添加することが好ましい。

また、浸透溶剤の別の例としては、好ましくは低沸点の水溶性有機溶剤であり、特に水可溶性の低分子一価アルコールが好ましい。ここで、水可溶性の低分子アルコールとは、水に対する溶解度（20℃）が0.5wt%～無限大で、炭素数1～5のアルコール化合物をいう。このような化合物としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*so-プロピルアルコール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*so-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、*n*-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、*tert*-ペンタノール等が挙げられる。

低沸点の水溶性有機溶剤の添加量はインク組成物に対して0.5重量%～10重量%の範囲が好ましい。

これらの浸透溶剤は単独で用いてもよく、あるいは複数を混合して用いることもできる。特に、異なる構造の化合物を複数併用することで、異なる吸収性、発色性の種々の紙種に対して同じ様な画質を得ることができ、紙種対応性の観点から好ましい。

なお、乾燥時間が比較的長いインクの場合は、保湿剤の中で水溶液の表面張力が比較的小さくなるものを浸透溶剤の代用として用いることもでき、この場合は上述の浸透溶剤を加えずにインクとする事もできる。

（界面活性剤）

界面活性剤は、浸透溶剤と併用、あるいは単独で用い、インクの表面張力を下げて記録媒体へのインク浸透性を早めるために添加される。

好適な材料として、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、アセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、燐系界面活性剤、硼素系界面活性剤等を用いることができる。

シリコン系界面活性剤として、BYK-307、BYK-331、BYK-333、BYK-348（商品名、以上いずれもビックケミー株式会社製）等を挙げることができる

さらに、本発明においてアセチレングリコール系ノニオン性界面活性剤は、起泡性が少ない、あるいは無いために、特に好ましい。本発明において好ましいアセチレングリコール化合物の好ましい具体例としては、Air Products and Chemicals, Inc. 社製のサーフィノール61、82、104、440、465、485、またはTG、日信化学工業株式会社製のオルフィンSTG、オルフィンE1010などが挙げられる。

このアセチレングリコール化合物の添加量は所望のインク乾燥時間で適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.01重量%～10重量%が好ましい。

なお、界面活性剤は単独で浸透剤として用いても良いが、界面活性剤と上述の浸透溶剤を併用した場合は、浸透剤の総量を減らすことができる、界面活性剤の気泡性を低減できる等、特に好ましい。

分散樹脂の繰り返し単位構造（I）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤は、保湿剤として用いられる2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン等の環状アミド化合物あるいは環状尿素化合物、浸透溶剤として用いられる多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体、あるいは水可溶性の低分子一価アルコールから選ばれるのが好ましい。

また、分散樹脂の繰り返し単位構造（I）の重量が前記水溶性有機溶剤の重量に対して、0.05重量%～10重量%の範囲、好ましくは0.15重量%～5重量%の範囲となるようにするのが好ましい。

繰り返し単位構造（I）が水溶性有機溶剤に対して少なすぎる、即ち繰り返し単位構造（I）に対して水溶性有機溶剤が多すぎると、着色剤に付着した樹脂が溶剤で溶解・剥離してしまい、分散液が凝集し易い問題があり、また逆に繰り返し単位構造（I）が水溶性有機溶剤に対して多すぎる、即ち繰り返し単位構造（I）に対して水溶性有機溶剤が少なすぎると、樹脂の記録媒体への定着性が悪化するという問題が生じる傾向にある。

〔着色剤〕

着色剤としては、水媒体に不溶あるいは難溶の着色剤として有機顔料、カーボンブラック、油溶染料、分散染料等を挙げることができる。発色が良好であること、比重が小さいために分散時に沈降しにくいことより、特に、カーボンブラック、有機顔料、油溶染料、分散染料が好ましい。

本発明の実施形態に係る水性インクでは、このような着色剤が、前記分散樹脂（好ましくは、アニオン性基を有する樹脂）により分散されている。

本発明で好ましいカーボンブラックの具体例としては、三菱化学株式会社製のカーボンブラックとして、No. 2300、900、MCF88、No. 20B、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200Bなどが挙げられる。デグサ社製のカーボンブラックとして、カラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリテックス35、U、V、140U、スペシャルブラック6、5、4A、4、250などが挙げられる。コロムビアカーボン社製のカーボンブラックとして、コンダクテックスSC、ラーベン1255、5750、5250、5000、3500、1255、700などが挙げられる。キャボット社製のカーボンブラックとして、キャボット社製のリガール400R、330R、

660R、モグルL、モナーク700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、エルフテックス12などが挙げられる。なお、これらは本発明に好適なカーボンプラックの一例の記載であり、これらによって本発明が限定されるものではない。これらのカーボンプラックは一種または二種以上の混合物として用いてよい。また、これらの顔料はインク組成物に対して0.5重量%~15重量%、好ましくは1重量%~10重量%の添加が好ましい。

本発明で好ましい有機顔料としては、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料またはアゾ系顔料などが挙げられる。

本発明によるインク組成物に用いられる有機顔料の具体例としては下記のもものが挙げられる。

シアンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15 : 3、15 : 4、15 : 34、16、22、60等；C. I. バットブルー4、60等が挙げられ、好ましくは、C. I. ピグメントブルー15 : 3、15 : 4、および60からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はシアンインク組成物に対して0.5重量%~15重量%、好ましくは1重量%~10重量%で含有してなる。

マゼンタインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、168、184、202、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントレッド122、202、および

209、C. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はマゼンタインク組成物に対して0.5重量%~15重量%程度、好ましくは1重量%~10重量%程度含有してなる。

イエローインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14C、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、119、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185、等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はイエローインク組成物に対して0.5重量%~15重量%程度、好ましくは1重量%~10重量%程度含有してなる。

オレンジインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ36もしくは43またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はオレンジインク組成物に対して0.5重量%~15重量%程度、好ましくは1重量%~10重量%程度含有してなる。

グリーンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントグリーン7もしくは36またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はグリーンインク組成物に対して0.5重量%~15重量%程度、好ましくは1重量%~10重量%程度含有してなる。

本発明の実施形態に係る水性インク組成物において、着色剤と分散樹脂の比率は10:1~1:10が好ましく、4:1~1:3がより好ましい。また、分散時の着色剤の粒径は、動的光散乱法で計測した場合の最大粒径が500nm未満

で平均粒径が300nm以下であり、より好ましくは平均粒径が200nm以下である。

[弱アルカリ剤]

インクジェット記録装置において、インクの流路に金属が用られている場合は、インクが酸性であると金属の腐食が生じることがあるので、本発明のインク組成物は中性又はアルカリ性に調整されていることが望ましい。

中性又はアルカリ性に調整するためには、インク組成物はさらに弱アルカリ化剤を含有することが好ましい。ここで、インクを中性又はアルカリ性に調整するために水酸化ナトリウム等の強アルカリ性化合物を用いると、未中和基が酸基(カルボン酸基、スルホン酸基等)である場合、酸基の中和が進んでしまう恐れがある。本発明では弱アルカリ化剤を用いることで、前記分散樹脂の中和率を大きく変えずにインク組成物を中性又はアルカリ性に保つことができ、より信頼性の高いインクを提供することができる。

前記弱アルカリ化剤としては、有機酸塩および有機緩衝剤から選ばれる化合物が挙げられる。有機酸塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩等のアルキルカルボン酸の塩類、乳酸塩、グリコール酸塩、グリセリン酸塩等のヒドロキシ酸の塩類が好ましい。中でも、アルキルカルボン酸類のアルカリ金属塩であり、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸ナトリウム、プロピオン酸カリウム等がより好ましい。有機緩衝剤としては、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリスー塩酸塩、トリスーマレイン酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタン等が好ましい。

弱アルカリ化剤の添加量は、所望のインクpHに合わせて適宜設定することができ、0.01～10重量%の範囲が好ましい。

[添加樹脂]

本発明の実施形態に係る水性インク組成物は、さらに水溶性および／又は水分散性の添加樹脂を、分散樹脂とは別に含有することができる。このような添加樹脂は、着色剤を分散樹脂によって分散して分散液を調製した後、水溶性有機溶剤やその他の添加剤等とともに添加されるのが好ましい。一般に、着色剤を水中で安定に分散するためには、着色剤の表面が疎水的であるために、界面活性剤や水性樹脂等の分散剤が必須である。本発明に係る着色剤は予め分散樹脂を用いて安定に分散されており、後から加える添加樹脂は、着色剤に対する分散能は必ずしも必要ではない。従って、水溶性および／又は水分散性の添加樹脂としては、前記分散樹脂を用いてもよいし、着色剤に対する分散能がない水溶性樹脂および／又は水分散性樹脂を用いてもよい。

添加樹脂として前記分散樹脂を用いた場合、添加樹脂は、“未中和基を有する繰り返し単位構造（I）”と、“中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造（II）”とを有する。このような添加樹脂には、分散樹脂原料であるモノマーを含んでいてもよい。

また、分散能を有さない水溶性樹脂および／又は水分散性の添加樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン4級塩、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン、ポリ乳酸、セラック、変性ロジン、フェノール樹脂・アルカリ塩等、およびこれらの共重合体が挙げられる。さらに、添加樹脂としては、分子中に水溶性基を有さない油性樹脂を、酸化、スルホン酸付加等により親水化した樹脂を用いることもできる。

[水]

水は、本発明の実施形態に係る水性インク組成物の中心となる媒体であり、好ましい水は、イオン性の不純物を極力低減することを目的として、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。

また、紫外線照射、又は過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いると、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

[その他の成分]

本発明の実施形態に係る水性インク組成物は、さらに必要に応じてインクジェット記録用インクに通常用いられる添加物を加えることもできる。

必要に応じて加える添加物としては、pH調整剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、防腐剤・防かび剤などが挙げられる。

pH調整剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、あるいはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、トリプロパノールアミンなどのアルカリ金属の水酸化物あるいはアミン類が挙げられる。

酸化防止剤・紫外線吸収剤としては、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩等、チバガイギー社製のTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物等が用いられる。

防腐剤・防かび剤としては、例えば安息香酸ナトリウム、ペントクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンジソチアゾリン-3-オンなどの中から選ぶことができる。

[着色剤の分散方法、及び、水溶性有機溶剤と分散樹脂の選定]

本発明で、着色剤を分散樹脂により分散させる好適な方法は、アニオン性基を含有する樹脂を有機アミンやアルカリ金属塩化合物等のアルカリ性化合物を含有するアルカリ水に溶解、あるいは分散させ、この液と着色剤を混合して、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなどの分散機を用いて分散することができる。より好ましくは、着色剤と樹脂をより強固に接着して分散安定するために、特開平 9-151314 号、特開平 10-140065 号、特開平 11-209672 号、特開平 11-172180 号、特開平 10-25440 号、特開平 11-43636 号、または、特開 2001-247810 号の各公報に開示されている方法によって製造することもできる。これら公開公報に開示されている製造方法について、以下に概説する。

特開 2001-247810 号、特開平 9-151314 号および特開平 10-140065 号各公報には、「転相法」と「酸析法」とが開示されている。

a) 「転相法」

本発明において、「転相法」とは、基本的には、自己分散能または溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶融物を水に分散させる、自己分散（転相乳化）化方法をいう。ここで、混合溶融物とは、溶解せず混合した状態、また溶解して混合した状態、またはこれら両者の状態のいずれの状態をも含むものをいう。

一つの具体例として、

- (1) “分散樹脂前駆体（前記したアニオン性基を含有する樹脂等）”／溶剤溶液に、顔料、中和剤、少量の水を加えて、溶剤ベースのスラリーを作製する工程、
- (2) スラリーを多量の水に加えながら分散し、水ベースのスラリーを作製する工程、

(3) 水ベースのスラリーから、樹脂を溶解するのに用いた溶剤を除去して、水分散性ポリマーで顔料を包含した顔料含有ポリマー粒子分散体を作製する工程を含んでなるものである。

b) 「酸析法」

本発明において、「酸析法」とは、樹脂と顔料とからなる含水ケーキを用意し、その含水ケーキ中の、樹脂が含有してなる未中和基の一部を中和剤を用いて中和することによって、着色剤を製造する方法をいう。

未中和基がアニオン性の酸基であり、中和剤が塩基性化合物である場合には、具体的には、例えば、

(1) 樹脂と顔料とをアルカリ性水性媒体中に分散し、また、必要に応じて加熱処理を行なって樹脂のゲル化を図る工程、(2) pHを中性または酸性にすることによって樹脂を疎水化して、樹脂を顔料に強く固着する工程と、(3) 必要に応じて、濾過および水洗を行なって、含水ケーキを得る工程と、(4) 含水ケーキを中の、樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物を用いて中和し、その後、水性媒体中に再分散する工程と、(5) 必要に応じて加熱処理を行ない樹脂のゲル化を図る工程とを含んでなるものである。

上記の、「転相法」および「酸析法」のより具体的な製造方法は、特開平9-1513142号公報、及び特開平10-140065号公報に開示されているものと同様であってよい。

さらに、特開平11-209672号公報および特開平11-172180号公報には、着色剤の製造方法が開示されている。この製法の概要は、基本的には次の製造工程からなる。

(1) アニオン性基を有する樹脂またはそれを有機溶剤に溶解した溶液と塩基性化合物とを混合して中和することと、(2) この混合液に顔料を混合して懸濁液

とした後に、分散機等で顔料を分散して顔料分散液を得ることと、（３）必要に応じて、溶剤を蒸留して除くことと、（４）酸性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂を析出させることによって、顔料をアニオン性基を有する樹脂で被覆することと、（５）必要に応じて、濾過および水洗を行うことと、（６）塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させて水性分散体を得ることとを含んでなるものである。

また、特開平１１－２０９６７２２号公報および特開平１１－１７２１８０号公報に開示されているものと同様であってよい。

以上のようにして得られる着色剤の水性分散液に、前記した水溶性有機溶剤と、必要に応じて前記したその他の成分及び水を添加することによって、水性インク組成物を好適に製造できる。前記したように、水溶性有機溶剤は、前記分散樹脂前駆体と水溶性有機溶剤との親和性が高くなる（分散樹脂前駆体が水溶性有機溶剤により膨潤あるいは一部が溶解する）ように選択されているのが好ましい。

本発明のインクジェット記録方法は、上述の水性インク組成物を微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方式であればいかなる方法も使用することができる。その幾つかを説明すると、先ず静電吸引方式があり、この方式はノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印可し、ノズルからインクを液滴状で連続的に噴射させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、あるいはインク滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式がある。

第二の方法としては、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方式である。噴射したインク滴は噴射と同時に帯電させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する。

第三の方法は圧電素子を用いる方式であり、インク液に圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インク滴を噴射・記録させる方式である。

第四の方式は熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方式であり、インク液を印刷情報信号に従って微小電極で加熱発泡させ、インク滴を噴射・記録させる方式である。

以上の様な種々のインクジェット記録方式の内、特に10 m/s以下の比較的低速のインク吐出速度での印刷方法と本発明の水性インク組成物を組み合わせることで、吐出ノズルへのインク付着を防止して安定にインクジェット記録を行うことができ、好ましい。

また、本発明の実施形態に係る記録物は、上記した水性インク組成物をインクジェット記録方法にて印刷して得られる。

<実施例>

以下の実施例により本発明の内容を明確に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されるものではない。

<分散液の作製>

(1) 分散液1

カーボンブラックとしてMA100（商品名、三菱化学株式会社製） 75 g、アニオン性基としてカルボン酸基を有するスチレン-アクリル酸系水溶性樹脂としてジョンクリル611（商品名、ジョンソンポリマー株式会社、平均分子量8100、酸価53） 25 g、水酸化カリウム 1.0 g、イオン交換法と逆浸透法により精製した超純水 250 gを混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散を行った。得られた分散原液を孔径約8 μmのメンブランフィルタ（商品名、日本ミリポア・リミテッド製）で濾過して粗大粒子を除き、

超純水で顔料濃度 15 wt %まで希釈して水溶性樹脂で分散した分散液 1 を調製した。

(2) 分散液 2

分散液 1 に対して、カーボンプラックをカラーブラック S 160 (商品名、デグサ社製) に、水酸化カリウムの添加量を 1.20 g に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 2 とする。

(3) 分散液 3

分散液 1 に対して、カーボンプラックを有機顔料の C. I. Pigment Blue 15 : 3 65 g に、樹脂の添加量を 35 g に、水酸化カリウムの添加量を 1.70 g に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 3 とする。

(4) 分散液 4

分散液 1 に対して、カーボンプラックを有機顔料の C. I. Pigment Yellow 110 74 に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 4 とする。

(5) 分散液 5

カーボンプラックとして MA 100 (商品名、三菱化学株式会社製) 75 g、アニオン性基としてカルボン酸基を有するスチレン-アクリル酸系水溶性樹脂として ジョンクリル 678 (商品名、ジョンソンポリマー株式会社、平均分子量 8500、酸価 215) 25 g、水酸化カリウム 1.80 g、イオン交換法と逆浸透法により精製した超純水 250 g を混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて 10 時間分散を行った。得られた分散原液を孔径約 8 μ m のメンブランフィルタ (商品名、日本ミリポア・リミテッド製) で濾過して粗大粒子を

除き、超純水で顔料濃度 15 wt % まで希釈して水溶性樹脂で分散した分散液 5 を調製した。

(6) 分散液 6

分散液 1 に対して、カーボンプラックをカラーブラック S 1 6 0 (商品名、デグサ社製) に、水酸化カリウムの添加量を 3.80 g に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 6 とする。

(7) 分散液 7

分散液 1 に対して、カーボンプラックを有機顔料の C. I. Pigment Red 122 80 g に、樹脂の添加量を 20 g、水酸化カリウムの添加量を 3.44 g に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 7 とする。

(8) 分散液 8

(分散樹脂の合成)

攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた反応容器を窒素置換した後、スチレン 25 g、*n*-ドデシルメタクリレート 30 g、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート 20 g、ブチルメタクリレート 15.5 g、メタクリル酸 9.3 g をメチルエチルケトン 100 g に溶解して、窒素ガス置換を行った。滴下ロートにも同様のモノマー/メチルエチルケトン溶液を入れ、さらに 2, 2'-アゾビス (2, 4-イメチルバレロニトリル) 0.2 g を加えて窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、65℃に加温して滴下ロートの溶液を 3 時間かけて加えながら重合反応を行った。得られた共重合体溶液を減圧乾燥とメチルエチルケトン溶解、濾過を繰り返して精製した後、樹脂の固形分が 50% になるようにメチルエチルケトンを加えて希釈した。酸価 (KOH) 約 70、平均分子量 50000 の樹脂溶液 A を得た。

(分散液の調製)

カーボンブラックとしてMA 100 (商品名、三菱化学株式会社製) 150 g、上述の樹脂溶液A 100 gを混合・攪拌してスラリーを作製した。このスラリーに10% KOH水溶液50 gを加え、超高压ホモジナイザーにて分散を行った。

続いてこの分散溶液を攪拌している純水400 gに徐々に加え、さらに減圧・60℃にてメチルエチルケトンの全部と水の一部を除去して、さらに顔料濃度が15%になるように超純水を加え、分散液8を得た。

(9) 分散液9

分散液8に対して、カーボンブラックをカラーブラックS160 (商品名、デグサ社製) に、10% KOH水溶液の添加量を47.5 gに代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液9とする。

(10) 分散液10

有機顔料のC. I. Pigment Blue 15:4 50 g、上述の樹脂溶液A 100 gを混合・攪拌してスラリーを作製した。このスラリーに10% KOH水溶液47.5 gを加え、超高压ホモジナイザーにて分散を行った。

続いてこの分散溶液を攪拌している純水250 gに徐々に加え、さらに減圧・60℃にてメチルエチルケトンの全部と水の一部を除去して、さらに顔料濃度が15%になるように超純水を加え、分散液10を得た。

(11) 分散液11

分散液10に対して、顔料を有機顔料のC. I. Pigment Red 122 200 gとし、10% KOH水溶液の添加量を39.5 gに代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液11とする。

(12) 分散液12

分散液 10 に対して、顔料を有機顔料の C. I. Pigment Yellow 74 150 g とし、10% KOH 水溶液の添加量を 39.5 g に代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液 12 とする。

(13) 分散液 13

(分散樹脂の合成)

1 L ビーカーに n-ブチルメタクリレート 40 wt%、n-ブチルアクリレート 5 wt%、スチレン 20 wt%、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 15 wt%、メタクリル酸 20 wt% の各成分を全量が 500 g になるように混合し、さらに重合開始剤として tert-ブチルパーオキシオクトエートを 4 g 添加して、樹脂合成混合液を得た。

次に、メチルエチルケトン 500 g を 1 L フラスコに入れて、窒素雰囲気下で攪拌しながら 75℃ まで昇温させた。75℃、攪拌状態で上記樹脂合成混合液を 3 時間にわたって滴下した。さらに 75℃、攪拌状態で 8 時間反応を続けた。その後、反応合成物を 25℃ まで自然冷却した後、固形分が 50% になるようにメチルエチルケトンを加えて希釈した。酸価 (KOH) 150、平均分子量 15000 の樹脂溶液 B を得た。

(分散液の調製)

カーボンブラックとして MA100 (商品名、三菱化学株式会社製) 150 g、上述の樹脂溶液 B 100 g、10% 水酸化カリウム水溶液 50 g、イオン交換法と逆浸透法により精製した超純水 700 g を混合し、サンドミル (安川製作所製) 中で、ガラスビーズ (直径 1.7 mm、混合物の 1.5 倍量 (重量)) とともに 2 時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の成分を加え常温で 20 分間攪拌した後に、5 μm のメンブランフィルターでろ過した。

得られたろ物を 80℃、常圧下でメチルエチルケトンのすべてと水の一部を蒸留した。さらに、攪拌しながら 1 規定の塩酸溶液を滴下して、樹脂層を凝結した。これを水洗しながら吸引ろ過し顔料の含水ケーキを得た。この含水ケーキを攪拌

しながら、1%の水酸化カリウム水溶液を375gに再分散して、さらに顔料濃度が15%になるように超純水を加え、分散液13を得た。

(14) 分散液14

分散液13に対して、カーボンプラックをカラーブラックS160（商品名、デグサ社製）とし、再分散時の1%水酸化カリウム水溶液の添加量を422gに代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液14とする。

(15) 分散液15

分散液13に対して、カーボンプラックを有機顔料のC. I. Pigment Red 122 250gに、再分散時の1%水酸化カリウム水溶液の添加量を422gに代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液15とする。

(16) 分散液16

(分散樹脂の調整)

平均分子量15000、スチレンモル比35%のスチレン-メタアクリル酸メチル系樹脂 50g、2-ピロリドン 500g、スルファミン酸 25gを混合して、80℃×3時間反応させて一部のスチレンをスルホン化し、2-ピロリドンへの溶解とpH5.0の酸性水での沈殿を繰り返して精製して、続いて固形分が50%になるようにメチルエチルケトンで溶解した。酸価(KOH)70、平均分子量15000の樹脂溶液Cを得た。

(分散液の調製)

カーボンプラックとしてMA100（商品名、三菱化学株式会社製） 150g、上述の樹脂溶液C 100g、10%水酸化カリウム水溶液 25g、イオン交換法と逆浸透法により精製した超純水 700gを混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、混合物の1.5倍量（重量））

とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の成分を加え常温で20分間攪拌した後に、5 μ mのメンブランフィルターでろ過した。

得られたろ物を80℃、常圧下でメチルエチルケトンのすべてと水の一部を蒸留した。さらに、攪拌しながら1規定の塩酸溶液を滴下して、樹脂層を凝結した。これを水洗しながら吸引ろ過し顔料の含水ケーキを得た。この含水ケーキを攪拌しながら、1%の水酸化カリウム水溶液を310gに再分散して、さらに顔料濃度が15%になるように超純水を加え、分散液16を得た。

(17) 分散液17

分散液16に対して、カーボンブラックを有機顔料のC. I. Pigment Blue 15:3 250gに代える以外は同様な方法で分散液を作製した。これを分散液17とする。

<水性インクの調製>

(実施例1)

得られたカーボンブラックの分散液1を26.7g、保湿剤としてグリセリン20g、ジエチレングリコール5g、N-メチルピロリドン3gと浸透溶剤としてi s o-プロピルアルコール3gを混合、さらに超純水を加えて全量を100gとして2時間攪拌、孔径約1.2 μ mのメンブランフィルタ（商品名、日本ミリポア・リミテッド製）にて濾過して水性インク組成物を調製した。

(実施例2～26)

実施例1に対して、添加物、量を表1-1及び表1-2の組成に変更する以外は同様な方法でインクを作製した。

実施例23、24には、添加樹脂1としてモビニール742N（商品名、クラリアントポリマー株式会社製）を用いた。実施例25、26には添加樹脂2として樹脂溶液Aを用い、分散液11に対してC. I. Pigment Red 122を添加しない以外は同様な方法で樹脂単体20wt%の樹脂エマルジョンを

作製して、未中和基を有する繰り返し単位構造（I）と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造（I I）とを有した状態で用いた。

（比較例 1）

実施例 2 の組成に対して、更に 1 %水酸化カリウム 2. 6 g を加えてインクを作製した。インク調製時に水酸化カリウムを加えた結果、分散樹脂中のカルボキシル基量に対する水酸化カリウム量は約 1 2 5 %であった。

（比較例 2）

実施例 1 1 の組成に対して、更に 1 %水酸化カリウム 2. 1 g を加えてインクを作製した。インク調製時に水酸化カリウムを加えた結果、分散樹脂中のカルボキシル基量に対する水酸化カリウム量は約 1 2 5 %であった。

上記各組成を表 1 - 1 及び表 1 - 2 にまとめて示す。

表 1-1

組成／実施例	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
使用された分散液の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成 (wt%)												
分散液	26.7	53.3	26.7	40	26.7	46.7	40	26.7	53.3	26.7	40	40
グリセリン	20	13	15	15	20	15	15	20	13	15	15	15
ジエチレングリコール	5	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
トリエチレングリコール	-	7	-	7	5	5	-	-	7	2	2	2
トリメチロールプロパン	-	-	8	-	-	-	8	-	-	8	8	8
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-ピロリドン	-	4	-	2	4	-	2	-	2	4	4	4
N-メチルピロリドン	3	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
iso-プロピルアルコール	3	-	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	-	-	7	5	-	5	5	-	-	1	1	1
1,2-ヘキサンジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	3	3
2-ブタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
サ-フィノール465	-	1.5	-	1	-	1	1	-	0.4	0.4	0.4	0.4
サ-フィノールTG	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
サ-フィノール104	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
プロピオン酸カリウム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1%水酸化カリウム水溶液	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加樹脂1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
添加樹脂2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
超純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

表 1-2

組成／実施例	実施例																比較例	
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	1	2		
使用された分散液の種類	13	14	15	16	17	1	8	13	10	11	9	11	11	12	2	11		
組成 (wt%)																		
分散液	26.7	53.3	40	26.7	40	26.7	26.7	26.7	27.6	40	53.3	40	40	40	53.3	40		
グリセリン	20	13	15	20	15	20	20	20	15	10	10	5	5	5	13	15		
ジエチレングリコール	5	-	-	5	-	5	5	5	-	-	-	-	-	-	-	-		
トリエチレングリコール	-	7	7	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	2		
トリメチロールプロパン	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10	10	10	8	-	8		
2-エチル-1,3-ヘキサジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	4	2	2	2	-	-		
2-ピロリドン	-	4	2	-	2	-	-	-	2	2	-	2	2	2	4	4		
N-メチルピロリドン	3	-	-	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-		
iso-プロピルアルコール	3	-	-	3	-	3	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-		
トリエチレングリコール	-	-	5	-	5	-	-	-	2	2	2	1	1	-	-	1		
モノブチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1,2-ヘキサジオール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	3		
2-ブタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	-	2	2	3	-	-		
サ-フィノール465	-	1	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	0.4		
サ-フィノールTG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5		
サ-フィノール104	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2	1.5	1.5	2.5	2.5	-	-		
プロピオン酸カリウム	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	-	-	-	-	-	-	0.5	1	-	5	-	5	-	5	-	-		
1%水酸化カリウム水溶液	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	2.1		
添加樹脂1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
添加樹脂2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
超純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量		

＜評価方法＞

（保存安定性）

実施例 1 から 26 および比較例 1 から 2 のインクを 60℃で 2 週間放置と 1 ヶ月放置、および凍結で 1 週間放置して、インク調製直後の粘度と放置後の値を比較した。判定基準は以下の通りである。

AA：変動幅が±3%未満

A：変動幅が±3%以上、±6%未満

B：変動幅が±6%以上、±10%未満

C：変動幅が±10%以上

保存安定性の結果、各インクに関する「“未中和基を有する繰り返し単位構造（I）の“繰り返し単位構造（I）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤”に対する重量比率“ I/S ”」と「“未中和基を有する繰り返し単位構造（I）”の前記繰り返し単位構造（I）と前記繰り返し単位構造（II）の和に対するモル比率“ $I/[I+II]$ ”」を、表 2 にまとめて示す。

表 2

実施例	未中和部の重量率	未中和部のモル比率	安定性
	(w t %)	(%)	
1	0. 4 4	2 5	AA
2	0. 1 8	1 0	A
3	0. 2 5	1 0	AA
4	0. 1 8	1 0	AA
5	4. 7 6	6 7	A
6	2. 1 3	3 0	AA
7	1. 1 4	2 0	AA
8	0. 1 2	5	AA
9	0. 2 3	1 0	AA
1 0	0. 4 6	1 0	AA
1 1	0. 4 6	2 5	AA
1 2	0. 5 8	2 5	AA
1 3	2. 4 8	5 0	AA
1 4	1. 2 4	2 5	AA
1 5	0. 9 9	2 5	AA
1 6	2. 4 8	3 0	AA
1 7	0. 9 9	3 0	AA
1 8	0. 4 4	2 5	AA
1 9	0. 1 2	5	AA
2 0	2. 4 8	5 0	AA
2 1	0. 4 6	1 0	A A
2 2	0. 4 6	2 5	A A
2 3	0. 2 3	7	A A
2 4	0. 4 6	5	A A
2 5	2. 7 6	2 5	A A
2 6	2. 8 8	2 5	A A
比較例			
1	0	0	C
2	0	0	C

表 2 に示した様に、“未中和基を有する繰返し単位構造 (I) と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰返し単位構造 (I I) とを有する分散樹脂”をインク中に含む実施例 1 ～ 2 6 のインクは、上記条件に放置した前後の粘度変動が 6 % 未満と小さく、安定であった。一方、実施例 2 に対して更に水酸化カリウムを添加して樹脂の未中和基のすべてを中和した比較例 1、実施例 1 1 に対して更に水酸化カリウムを添加して樹脂の未中和基のすべてを中和した比較例 2 では、インクを配合した直後から粘度が変動して、上記条件に放

置した前後の粘度変動が10%を越えており、安定性が劣っていた。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年9月27日出願の日本特許出願（特願2002-284270）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明の水性インク組成物は保存安定性の高いものであり、特にインクジェット記録用インクとして用いるのに適している。

請 求 の 範 囲

1. 着色剤、“未中和基を有する繰り返し単位構造（I）と、中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰り返し単位構造（I I）とを有する分散樹脂”、“前記繰り返し単位構造（I）を膨潤及び／又は溶解できる水溶性有機溶剤”、及び、水を含む水性インク組成物。
2. 前記水溶性有機溶剤が、環状アミド化合物及び／又は環状尿素化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水性インク組成物。
3. 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコールのグリコールモノエーテル誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水性インク組成物。
4. 前記水溶性有機溶剤が、水可溶性の低分子一価アルコールであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の水性インク組成物。
5. 前記繰り返し単位構造（I）の重量が前記水溶性有機溶剤の重量に対して、0.05重量％～10重量％の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。
6. 前記繰り返し単位構造（I）の重量が前記水溶性有機溶剤の重量に対して、0.15重量％～5重量％の範囲であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。
7. 前記着色剤が、カーボンブラックであることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。
8. 前記着色剤が、有機顔料であることを特徴とする請求の範囲第1項か

ら第 6 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

9. 前記着色剤が、油溶染料、分散染料から選ばれることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 6 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

10. 前記繰り返し単位構造 (I) の末中和基が、カルボン酸基であり、前記繰り返し単位構造 (II) の中和基がカルボン酸アニオン基であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 9 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

11. 前記繰り返し単位構造 (I) が、前記繰り返し単位構造 (I) と前記繰り返し単位構造 (II) との和に対してモル比率で 1 % ~ 67 % の範囲であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 10 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

12. 前記繰り返し単位構造 (I) が、前記繰り返し単位構造 (I) と前記繰り返し単位構造 (II) との和に対してモル比率で 1 % ~ 30 % の範囲であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 10 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

13. さらに弱アルカリ化剤を含有し、アルカリ性であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 12 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

14. 前記弱アルカリ化剤が、有機酸塩及び有機緩衝剤から選ばれる少なくともいずれかの化合物を含有することを特徴とする請求の範囲第 13 項に記載の水性インク組成物。

15. さらに水溶性および／又は水分散性の添加樹脂を含むことを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 14 項のいずれか一項に記載の水性インク組成物。

16. 前記水溶性および／又は水分散性の添加樹脂が、“未中和基を有する繰返し単位構造（I）”と、“中和基を有するとともに水和及び／又は水に溶解できる繰返し単位構造（I I）”とを有することを特徴とする請求の範囲第15項に記載の水性インク組成物。

17. 請求の範囲第1項から第16項のいずれか一項に記載の水性インク組成物の液滴を吐出して、前記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法。

18. 請求の範囲第1項から第16項のいずれか一項に記載の水性インク組成物をインクジェット記録方法にて印刷した、記録物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-194262 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0026] (Family: none)	1-12, 17, 18 13-16
X A	JP 2002-88285 A (Sakata Inx Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0017] to [0036] (Family: none)	1-12, 17, 18 13-16
X A	JP 2000-265083 A (Sakata Inx Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims; Par. Nos. [0029] to [0045], [0049] to [0055] (Family: none)	1-12, 17, 18 13-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-194262 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002. 07. 10 特許請求の範囲 【0011】 - 【0026】 (ファミリーなし)	1-12, 17, 18 13-16
X A	JP 2002-88285 A (サカタインクス株式会社) 2002. 03. 27 特許請求の範囲 【0017】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-12, 17, 18 13-16
X A	JP 2000-265083 A (サカタインクス株式会社) 2000. 09. 26 特許請求の範囲 【0029】 - 【0045】 【0049】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-12, 17, 18 13-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V 8720